

09/853, 314,

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : A01N 47/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/33383 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. August 1998 (06.08.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00201 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Januar 1998 (29.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 03 365.2 30. Januar 1997 (30.01.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRATZ, Matthias [DE/DE]; Sachsenweg 10, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Karl-Friedrich [DE/DE]; Weinbietstrasse 18, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TM, TR, UA, US, UZ, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: SULPHONYL UREA AND ADJUVANT BASED SOLID MIXTURES (54) Bezeichnung: FESTE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON SULFONYLHARNSTOFFEN UND ADJUVANTIEN (57) Abstract Solid mixtures containing a) an active substance from the sulphonyl urea group and b) an alkyl polyglucoside. (57) Zusammenfassung Feste Mischungen, enthaltend a) einen Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, und b) ein Alkylpolyglucosid.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Feste Mischungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen und Adjuvantien

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft feste Mischungen auf der Basis von Sulfonylharnstoffen und Adjuvantien.

- 10 Sulfonylharnstoffe (im folgenden mit "SU" bezeichnet) sind eine Gruppe von hochaktiven Herbiziden, die in weiten Bereichen des Pflanzenschutzes Anwendung finden.

- Bedingt durch den Mechanismus der Wirkstoffaufnahme über das
15 Blatt kann die Wirkung von SU durch Zusatz oberflächenaktiver Stoffe wie Netzmittel zur Spritzbrühe verbessert werden (vgl. Green et al., ANPP, Seizieme conference du columbia - Journees internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes 1995, S. 469-474; "DPX-KG 691 - A new surfactant for sulfonyl urea herbicides").
20

- In der Literatur werden als geeignete Netzmittel u.a. Öl-Adjuvantien (Nalejewa et al., Weed Technol. 1995, 9, S. 689-695) oder Alkoholethoxylate (s.o. sowie Dunne et al., Weed Science 1994,
25 42, S. 82-85; Green, Weed Technol. 1993, 7, S. 633-640) als besonders geeignet beschrieben. Diese Stoffe werden in der landwirtschaftlichen Praxis als Tank-Mix-Additive vom Landwirt der Spritzbrühe zugesetzt. Dabei wird die Mischung aus SU-Herbizid und oberflächenaktivem Stoff erst kurz vor der Anwendung im
30 Spritztank hergestellt.

- Kommerziell erhältlich ist z.B. ein Doppelpack mit dem Handelsnamen CATO® (Du Pont de Nemours), welcher aus einem 25 %igen wasserdispergierbaren Granulat des Wirkstoffs Rimsulfuron (Komponente
35 A) und einem separat abgepackten Netzmittel (Komponente B) bestehend aus einer Mischung aus 2-Butoxyethanol, polyethoxyliertem Tallowamin und Nonylphenylpolyethylenglykoether besteht. Zur Anwendung werden beide Komponenten wie oben beschrieben im Spritztank gemischt.

- 40 In der Praxis wäre es wünschenswert, Fertigformulierungen einsetzen zu können, in denen ein wirkungssteigerndes Netzmittel bereits enthalten ist, um die problematische Mischung unmittelbar vor der Anwendung zu vermeiden. Auf diese Weise könnten logistische Probleme und Mischungsfehler beim Ansetzen der Spritzbrühe
45 vermieden werden. Ferner sind Festformulierungen generell aus an-

wendungstechnischer Sicht bei der Gestaltung und Entsorgung der Verpackungen vorteilhaft.

Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, daß Formulierungen, die
5 Sulfonylharnstoffe enthalten, bezüglich der Stabilität der Wirkstoffe problematisch sind, da der Wirkstoff sich unter ungünstigen Bedingungen im Lauf der Zeit zersetzen kann. Die gewünschte herbizide Wirkung ist dann nicht mehr gegeben. Die Tendenz zur Zersetzung ist auch hinsichtlich der Registrierungsanforderungen
10 problematisch, da bei der Registrierung bestimmte Mindestanforderungen an die Stabilität von PS-Wirkstoffen in Formulierungen gestellt werden.

In der JP-A 62/084004 wird die Verwendung von Calciumcarbonat und
15 Natrium-tripolyphosphat zur Stabilisierung von SU-haltigen Formulierungen beschrieben.

Die JP-A 63/023806 beschreibt eine Problemlösung durch Verwendung spezieller Trägerstoffe und Pflanzenöle zur Herstellung fester
20 SU-haltiger Formulierungen. Die JP-A 08/104603 beschreibt ähnliche Effekte bei der Verwendung von epoxydierten natürlichen Ölen. Beide vorstehend genannten Anmeldungen haben als gemeinsames Merkmal die Inkorporation von Pflanzenölen in der Festformulierung, um neben einer verbesserten Stabilität die wirkungssteigernden Effekte dieser als Adjuvantien wirksamen Stoffe zu nutzen.

Bei der Einarbeitung von Pflanzenölen in flüssige Formulierungen (in der Regel Suspensionskonzentrate) werden ähnliche Effekte
30 ausgenutzt (vgl. EP-A 313317 und EP-A 554015).

Aus dem Stand der Technik ist auch bekannt, daß Alkylpolyglucoside als Netzmittel/Adjuvantien verwendet werden können.

35 Gegenstand der WO 95/2841 sind feste Mischungen aus einem Wirkstoff und einem Alkylpolyglucosid in Form eines Absorbats auf einem Trägerstoff.

In der EP-A 498 154 sind Alkylpolyglykoside mit dem Wirkstoff
40 N-Phosphono-Methylglycin in Feststoffformulierungen beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Festformulierungen mit Sulfonylharnstoffen als Wirkstoffen zur Verfügung zu stellen, die Adjuvantien bereits in der Festformulierung enthalten und bisher bekannten Festformulierungen überlegen sind.
45

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch feste Mischungen gelöst, die enthalten

- a) einen Sulfonylharnstoff und
 5 b) ein Adjuvant aus der Gruppe der Alkylpolyglykoside.

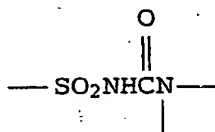
Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung von Alkylpolyglykosiden als Netzmittel in SU-haltigen Feststoffformulierungen eine ausgeprägte Stabilisierung des Wirkstoffs, im Vergleich zu anderen Netzmitteln (z.B. ethoxylierten Fettaminen oder Alkoholethoxylaten) auftritt. Dieser Effekt ist vor allem dann zu beobachten, wenn neben herbiziden Wirkstoffen wasserlösliche anorganische Salze wie Ammoniumsulfat vorhanden sind. Besonders
 15 deutlich wird die Stabilisierung wenn das Netzmittel in der für die biologische Wirkung erforderlichen Konzentration eingesetzt wird.

Durch Mischung der SU mit anderen Wirkstoffen, Alkylpolyglykosiden und Ammoniumsulfat lassen sich lagerstabile Fertigformulierungen mit guter biologischer Wirkung erhalten.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mischungen gefunden sowie deren Verwendung als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung unerwünschter Schädnpflanzen.
 25

Als Sulfonylharnstoff a) kommen generell Verbindungen mit der Struktureinheit

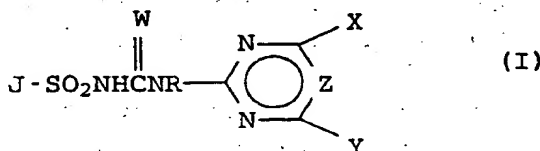
30



35 in Betracht.

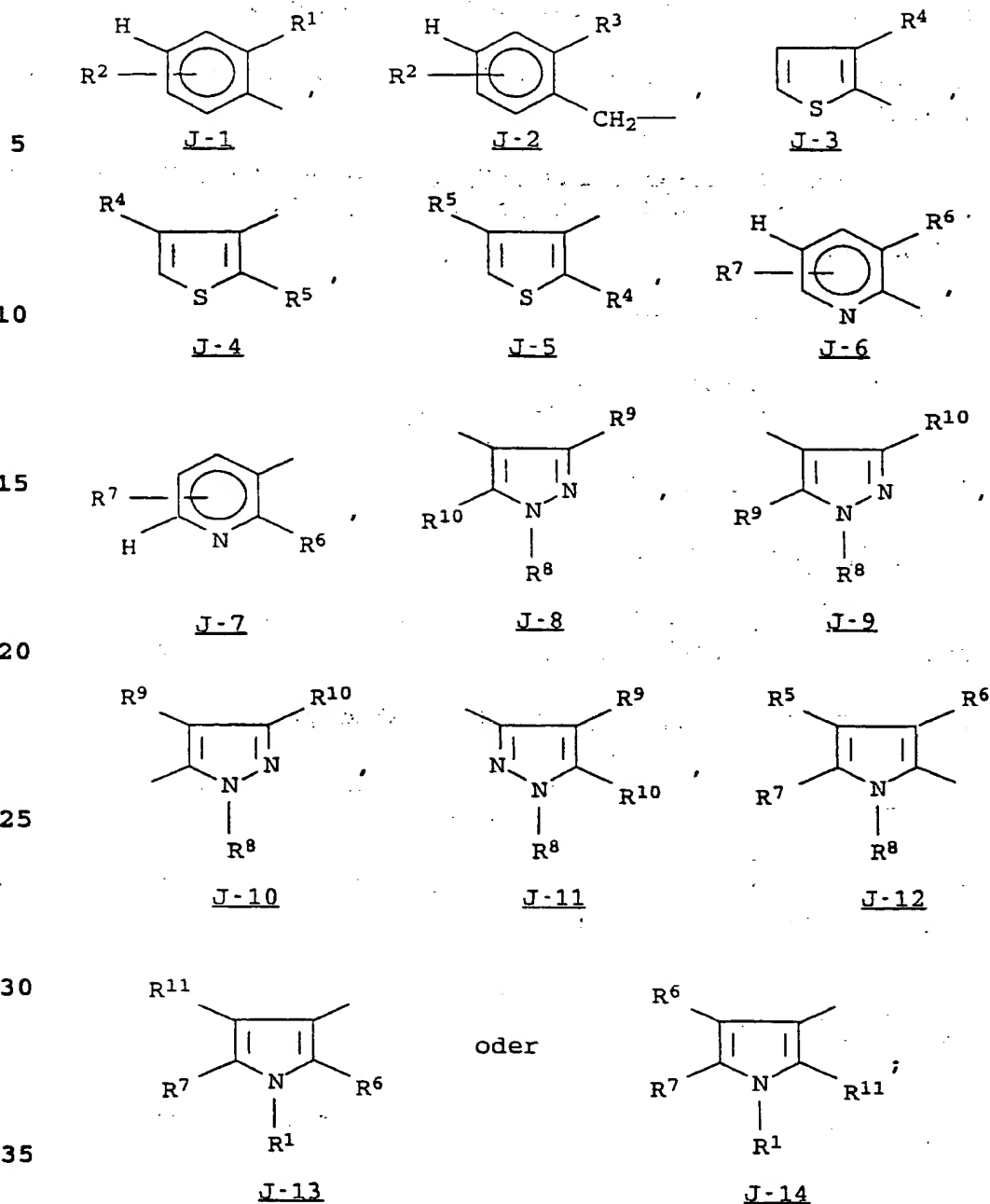
Bevorzugt werden SU der folgenden Strukturen I:

40



45 wobei J folgende Bedeutung hat:

4



wobei die Substituenten R bis R¹⁸ folgende Bedeutung haben:

40 R: H oder CH₃;

R¹: F, Cl, Br, NO₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₃-C₄-Cycloalkyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₂-C₄-Alkoxyalkoxy, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸,

45 CH₂CN oder L;

5

R²: H, F, Cl, Br, CN, CH₃, OCH₃, SCH₃, CF₃ oder OCF₂H;

R³: Cl, NO₂, CO₂CH₃, CO₂CH₂CH₃, SO₂N(CH₃)₂, SO₂CH₃, SO₂CH₂CH₃, OCH₃,
or OCH₂CH₃;

5

R⁴: C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Haloalkenyl,
F, Cl, Br, NO₂, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷,
C(O)R¹⁸ or L;

10 R⁵: H, F, Cl, Br oder CH₃;

R⁶: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Haloalkenyl, F, Cl, Br,
CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ or L;

15 R⁷: H, F, Cl, CH₃ oder CF₃;

R⁸: H, C₁-C₄-Alkyl oder Pyridyl;

20 R⁹: ist C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, F, Cl, Br, NO₂, CO₂R¹²,
SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, OCF₂H, C(O)R¹⁸, C₂-C₄ Haloalkenyl oder L;

R¹⁰: H, Cl, F, Br, C₁-C₄-Alkyl or C₁-C₄-Alkoxy;

25 R¹¹: H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkoxy; Haloalkenyl, F,
Cl, Br, CO₂R¹², C(O)NR¹³R¹⁴, SO₂NR¹⁵R¹⁶, S(O)_nR¹⁷, C(O)R¹⁸ oder L;

R¹²: C₁-C₄-Alkyl, ggf. substituiert durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy
oder CN, Allyl oder Propargyl;

30 R¹³: H, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

R¹⁴: C₁-C₄-Alkyl;

R¹⁵: H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Cyclopropyl;

35

R¹⁶: H oder C₁-C₄-Alkyl;

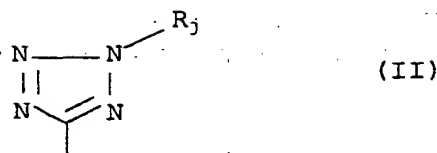
R¹⁷: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Allyl oder Propargyl;

40 R¹⁸: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl or C₃-C₅ Cycloalkyl, ggf. substi-
tuiert durch Halogen;

n 0,1 oder 2 ist;

45 L die Struktur II

6



5

hat, wobei

R_3 : H oder C_1 - C_3 Alkyl;

10

W: O oder S;

X: H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_1 - C_4 -Haloalkylthio, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen,

15 C_2 - C_5 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_5 -Alkoxyalkoxy, Amino, C_1 - C_3 -Alkylamino oder Di(C_1 - C_3 alkyl)-Amino;

Y: H, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Haloalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Haloalkylthio, C_2 - C_5 -Alkoxyalkyl, C_2 - C_5 -Alkoxyalkoxy, Amino, C_1 - C_3 -Alkylamino, Di(C_1 - C_3 -Alkyl)-Amino,

20

C_3 - C_4 -Alkenyloxy, C_3 - C_4 -Alkanyloxy, C_2 - C_5 -Alkylthioalkyl, C_2 - C_5 -Alkylsulfinylalkyl, C_2 - C_5 -Alkylsulfonylalkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_5 -Cycloalkyl, Azido, Fluor oder Cyano;

25

Z: CH oder N; ist,

und deren landwirtschaftlich brauchbare Salze.

30 Nachstehend seien einige geeignete SU mit ihrem INN (International Nonproprietary Name) gemäß Pesticide Manual erwähnt:

ACC 322140;

Amidosulfuron;

35 Azimsulfuron (N-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]-carbonyl]-1-methyl-4-(2-methyl-2H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-sulfonamid);

Bensulfuron-methyl (Methyl 2-[[[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]methyl]benzoat);

40 Ethyl 2-[[[[[(4-chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat (Chlorimuron ethyl);
2-Chloro-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Chlorsulfuron);

Chlorsulfoxim;

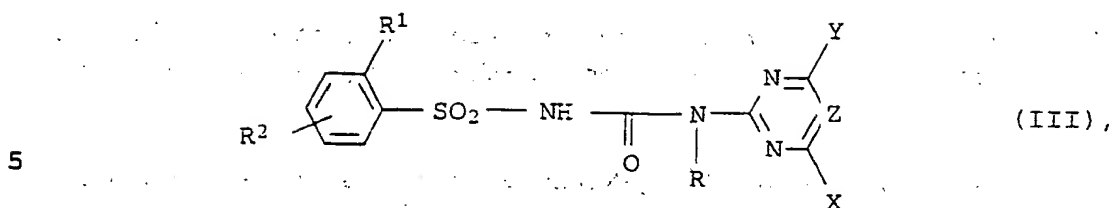
45 Cinosulfuron;

Cyclosulfamuron;

7.

- Ethametsulfuron-methyl (Methyl 2-[[[4-ethoxy-6-(methyl-amino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
 Ethoxysulfuron;
 5 Flazasulfuron;
 Flupyrsulfuron (Methyl 2-[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl]-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-6-(trifluormethyl)-3-pyridin-carboxylat);
 Halosulfuron-methyl ;
 10 Imazosulfuron;
 Methyl 2-[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat (Metsulfuron methyl);
 Nicosulfuron (2-[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl]amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-N,N-dimethyl-3-pyridincarboxamid);
 15 Oxasulfuron;
 Primisulfuron (Methyl 2-[[[4,6-bis(difluormethoxy)-2-pyrimidinyl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
 Prosulfuron;
 Pyrazosulfuron-ethyl (Ethyl 5-[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl]-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxylat);
 20 Rimsulfuron (N-[[[4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl]amino]carbonyl]-3-(ethylsulfonyl)-2-pyridinsulfonamid);
 Sulfosulfuron;
 25 Sulfometuron-methyl (Methyl 2-[[[4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl]-amino]-carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
 Thifensulfuron-methyl (Methyl-3-[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-2-thiophen-carboxylat);
 30 2-(2-Chlorethoxy)-N-[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]-amino]carbonyl]benzolsulfonamid (Triasulfuron);
 Tribenuron-methyl (Methyl 2-[[[N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-N-methylamino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat);
 und
 35 Triflusulfuron-methyl (Methyl 2-[[[4-(dimethylamino)-6-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-carbonyl]-amino]sulfonyl]-3-methylbenzoat);

Besonders bevorzugt sind Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III (entspricht der Formel I mit $J=J_1$), wie sie z.B. aus der EP-A 388 873, der EP-A 559 814, der EP-A 291 851 und der EP-A 446 743 bekannt sind :



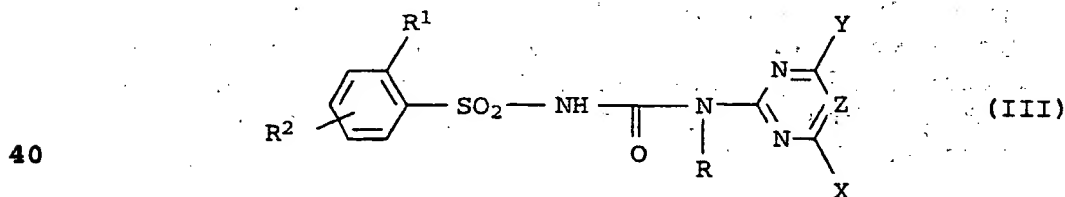
wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 R^1 C_1 - C_4 -Alkyl, das eine bis fünf der folgenden Gruppen tragen kann: Methoxy, Ethoxy, SO_2CH_3 , Cyano, Chlor, Fluor, SCH_3 , $S(O)CH_3$;
- 15 Halogen;
- eine Gruppe ER^{19} , in der E O, S oder NR^{20} bedeutet;
- $COOR^{12}$;
- 20 NO_2 ;
- $S(O)_nR^{17}$, $SO_2NR^{15}R^{16}$, $CONR^{13}R^{14}$;
- 25 R^2 Wasserstoff, Methyl, Halogen, Methoxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy oder Methylthio,
- Y F, CF_3 , CF_2Cl , CF_2H , OCF_3 , OCF_2Cl , C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy;
- 30 X C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkylthio, C_1 - C_2 -Alkylamino, Di- C_1 - C_2 -Alkylamino, Halogen, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy,
- R Wasserstoff oder Methyl;
- 35 R^{19} C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl, welche 1 bis 5 Halogenatome tragen können. Ferner bedeutet R^{19} im Falle, daß E für O oder NR^{20} steht, noch Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Allylsulfonyl, Propargylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl;
- 40 R^{20} Wasserstoff, Methyl oder Ethyl
- 45 R^{12} eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, welche bis zu drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, Allyl oder Propargyl;

- R¹⁷ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;
- 5 R¹⁵ Wasserstoff, eine C₁-C₂-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;
- R¹⁶ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- 10 n 1 oder 2
- Z N, CH.
- Insbesondere bevorzugte Sulfonylharnstoffe der Formel III sind
- 15 solche der allgemeinen Formel I, in denen J für J₁ steht und die restlichen Substituenten die folgende Bedeutung haben :
- R¹ CO₂CH₃, CO₂C₂H₅, CO₂iC₃H₇, CF₃, CF₂H; OSO₂CH₃, OSO₂N(CH₃)₂, Cl, NO₂, SO₂N(CH₃)₂, SO₂CH₃ und N(CH₃)SO₂CH₃,
- 20 R² Wasserstoff, Cl, F oder C₁-C₂-Alkyl,
- Y CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl, CF₂Cl, CF₃ oder F,
- 25 X OCH₃, OC₂H₅, OCF₃, OCF₂Cl; CF₃, Cl, F, NH(CH₃), N(CH₃)₂ oder C₁-C₂-Alkyl,
- R⁵ Wasserstoff, und
- 30 Z N oder CH.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel III sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

35 Tabelle



45

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
1	CO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
2	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
3	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
4	NO ₂	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
5	SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
6	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
7	Cl	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
8	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
9	OSO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
10	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
11	CF ₃	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
12	CF ₂ H	H	H	OCF ₂ Cl	OCH ₃	CH
13	CO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
14	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
15	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
16	NO ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
17	SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
18	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
19	Cl	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
20	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
21	OSO ₂ CH ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
22	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
23	CF ₃	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
24	CF ₂ H	H	H	OCF ₃	OCH ₃	CH
25	CO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
26	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	F	OCH ₃	CH
27	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	F	OCH ₃	CH
28	NO ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
29	SO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
30	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	F	OCH ₃	CH
31	Cl	H	H	F	OCH ₃	CH
32	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
33	OSO ₂ CH ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
34	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	F	OCH ₃	CH

	Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
5	35	CF ₃	H	H	F	OCH ₃	CH
	36	CF ₂ H	H	H	F	OCH ₃	CH
	37	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	38	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
10	39	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	40	NO ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	41	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	42	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
15	43	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	44	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	45	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	46	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
20	47	CF ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	48	CF ₂ H	H	H	CF ₃	OCH ₃	N
	49	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	50	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
25	51	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	52	NO ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	53	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	54	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
30	55	Cl	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	56	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	57	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	58	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
35	59	CF ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	60	CF ₂ H	H	H	CF ₃	OCH ₃	CH
	61	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	62	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
40	63	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	64	NO ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	65	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	66	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N

	Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
	67	Cl	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
5	68	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	69	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	70	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	71	CF ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
10	72	CF ₂ H	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	N
	73	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	74	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	75	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
15	76	NO ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	77	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	78	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
20	79	Cl	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	80	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	81	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
25	82	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	83	CF ₃	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	84	CF ₂ H	H	H	CF ₂ H	OCH ₃	CH
	85	CO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
30	86	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	87	CO ₂ iC ₃ H ₇	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	88	NO ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	89	SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
35	90	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	91	Cl	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	92	N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
40	93	OSO ₂ CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	94	OSO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	95	CF ₃	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
	96	CF ₂ H	H	H	CF ₂ Cl	OCH ₃	N
45	97	CO ₂ CH ₃	3-F	H	Cl	OCH ₃	CH
	98	CF ₂ CF ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N

Nr.	R ¹	R ²	R	Y	X	Z
99	CF ₂ CF ₃	H	H	CH ₃	OCH ₃	N
100	SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	F	OCH ₃	CH

- Selbstverständlich können als Komponente a) auch Mischungen mehrerer Sulfonylharnstoffe eingesetzt werden.
- 10 Als Komponente b) enthalten die erfindungsgemäßen Festformulierungen eines oder mehrere Alkylpolyglykoside (nachstehend als APG bezeichnet). Die Substanzklasse der APG wird in der Literatur je nach chemischer Struktur und Reaktionsführung der Synthese als Alkylglukoside, Alkylglykoside, Alkylpolyglukoside oder Alkylpolyglykoside bezeichnet. Im folgenden wird hierin nur noch der Begriff APG stellvertretend für alle Bezeichnungen verwendet und
- 15 erfaßt stets die gesamte Gruppe der vorstehend genannten Verbindungen.
- 20 Als Komponente b) kommen vor allem APG mit einem mittleren Polymerisationsgrad im Bereich von 1,0 bis 6,0 in Betracht. Diese können durch die allgemeine Formel II
- $$R^{21}O(Z)_a$$
- 25 charakterisiert werden, wobei R²¹ für einen Alkylrest mit 4 bis 30, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und Z für einen Glycosidrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und a einen Wert im Bereich von 1 bis 6, vorzugsweise von 1,0 bis 1,7 hat. Entsprechende Produkte sind unter anderem unter den Bezeichnungen Agrimul[®] PG, APG[®], Plantaren[®] oder GlucoPON[®] (alle Fa. Henkel), Lutensol[®] (Fa. BASF), Atplus[®] (Fa. ICI Surfactants) oder Triton[®] (Fa. Union Carbide) im Handel erhältlich.
- 30 Besonders erwähnt seien hier:
- Agrimul[®] PG 2067 : ein APG mit einer C₈-C₁₀ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,7;
- 40 APG[®] 425 : ein APG mit einer C₈-C₁₆ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,6;
- APG[®] 625 : ein APG mit einer C₁₂-C₁₆ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,6;
- 45 APG[®] 300 : ein APG mit einer C₈-C₁₆ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,4;

14

AG 6202 : ein APG mit einer 2-Ethyl-hexylkette (Akzo Nobel) und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,6;

Lutensol® GD 70 : ein APG mit einer C₁₀-C₁₂-Alkylgruppe (BASF AG) 5 und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,3;

Agrimul® PG 2069 : ein APG mit einer C₉-C₁₁ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,6;

10 Glucopon® 600 : ein APG mit einer C₁₂-C₁₆ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,4;

Plantaren® 1300 : ein APG mit einer C₁₂-C₁₆ Alkylgruppe und einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1,6.

15

Weiterhin bevorzugte APGs sind Atplus® 258, Atplus® 264, Atplus® 430, Atplus® 460, Atplus® 469 und Atplus® 450 (Alkylpolysaccharid/Adjuvant-Blends, ICI Surfactants) sowie Agrimul® PG 215, Agrimul® PG 600, Triton® BG-10 sowie Triton® CG-110.

20

Gegenüber unverzweigten Alkylresten können verzweigte Alkylreste besonders bevorzugt sein.

Der Anteil der Komponente a) an den erfindungsgemäßen festen 25 Mischungen liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 75 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Der Anteil der APG (Komponente b) liegt im allgemeinen im Bereich 30 von 1 bis 75, insbesondere 1 bis 50 und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Neben den Komponenten a) und b) können die erfindungsgemäßen festen Mischungen noch weitere, mit Sulfonylharnstoffen mischbare 35 bzw. synergistisch wirksame andere Wirkstoffe enthalten. Entsprechende Produkte sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Die folgenden Gruppen von weiteren Wirkstoffen seien beispielhaft unter Verwendung ihrer INN (in englischer Sprache) genannt :

40

c1: 1,3,4-Thiadiazole :
buthidazole, cyprazole;

45

- c2: Amide :
allidochlor (CDAA), Benzoylprop-ethyl, Bromobutide, chlorthiamid,
dimepiperate, dimethenamid, diphenamid, etobenzanid (benzchlomet),
flamprop-methyl, fosamin, isoxaben, monalide, naptalame, pronamid
5 (propyzamid), propanil;
- c3: Aminophosphorsäuren :
bilanafos (bialaphos), buminafos, glufosinate-ammonium, glypho-
sate, sulfosate
- 10 c4: Aminotriazole :
Amitrol;
- c5: Anilide :
15 anilofos, mefenacet, thiafluamide;
- c6: Aryloxyalkansäuren
2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-P, (2,4-DP-P),
fenoprop (2,4,5-TP), fluoroxyppy, MCPA, MCPB, mecoprop,
20 mecoprop-P, napropamide, napropanilide, triclopyr;
- c7: Benzoessäuren :
chloramben, dicamba;
- 25 c8: Benzothiadiazinone :
Bentazon;
- c9: Bleacher :
clomazone (dimethazone), diflufenican, fluorochloridone, flu-
30 poxam, fluridone, pyrazolate, sulcotrione (chlor-mesulone), isoxa-
flutol, 2-(2'-Chlor-3'-Ethoxy-4'-ethylsulfonyl-benzoyl)-4-methyl-
cyclohexan-1,3-dion;
- c10: Carbamate :
35 asulam, barban, butylate, carbetamide, chlorbufam, chlorpropham,
cycloate, desmedipham, diallate, EPTC, esprocarb, molinate, or-
bencarb, pebulate, phenisopham, phenmedipham, propham, prosulfo-
carb, pyributicarb, sulfallate (CDEC), terbucarb, thiobencarb
(benthocarb), tiocarbazil, triallate, vernolate;
- 40 c11: Chinolinsäuren :
quinclorac, quinmerac;

- c12: Chloracetanilide :
acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, diethatyl ethyl,
dimethachlor, dimethenamide (vgl. auch unter Kategorie c2), meta-
zachlor, metolachlor, pretilachlor, propachlor, prynachlor, ter-
5 buchlor, thenylchlor, xylachlor;
- c13: Cyclohexenone :
alloxydim, caloxydim, clethodim, cloproxydim, cycloxydim, sethox-
ydim, tralkoxydim, 2-{1-[2-(4-Chlor-phenoxy) propyloxyimino] bu-
10 tyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on;
- c14: Dichlorpropionsäuren :
dalapon;
- 15 c15: Dihydrobenzofurane :
ethofumesate;
- c16: Dihydrofuran-1-one :
flurtamone;
- 20 c17: Dinitroaniline :
benefin, butralin, dinitramin, ethalfluralin, fluchloralin, iso-
propalin, nitralin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, pro-
fluralin, trifluralin;
- 25 c18: Dinitrophenole:
bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetat, dinoterb, DNOC;
- c19: Diphenylether :
30 acifluorfen-sodium, aclonifen, bifenox, chlornitrofen (CNP), di-
fenoxuron, ethoxyfen, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fomesa-
fen, furyloxyfen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxyfluorfen;
- c20: Dipyridylene :
35 cyperquat, difenzoquat-methylsulfat, diquat, paraquat-dichlorid;
- c21: Harnstoffe :
benzthiazuron, buturon, chlorbromuron, chloroxuron, chlortoluron,
cumyluron, dibenzyluron, cycluron, dimefuron, diuron, dymron,
40 ethidimuron, fenuron, fluormeturon, isoproturon, isouron, karbu-
tilat, linuron, methabenzthiazuron, metobenzuron, metoxuron,
monolinuron, monuron, neburon, siduron, tebuthiuron, trimeturon;
- c22: Imidazole :
45 iscarbamide;

- c23: Imidazolinone :
imazamethapyr, imazapyr, imazaquin; imazethabenz-methyl (imazame), imazethapyr, imazamox;
- 5 c24: Oxadiazole :
methazole, oxadiargyl, oxadiazone;
- c25: Oxirane :
tridiphan
- 10 c26: Phenole :
bromoxynil, ioxynil;
- c27: Phenoxypropionsäureester
- 15 clodinafop, cyhalofop-butyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-p-ethyl, fenthiapropethyl, fluazifop-butyl, fluazifop-p-butyl, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-p-methyl, isoxapyrifop, propaquizafop, quizalofop-ethyl, quizalofop-p-ethyl, quizalofop-tefuryl;
- 20 c28: Phenyllessigsäuren :
chlorfenac (fenac);
- c29: Phenylpropionsäuren :
25 chlorophenprop-methyl;
- c30: Protoporphyrinogen-IX-Oxydase-Hemmer :
benzofenap, cinidon-ethyl, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, flupropacil, fluthiacet-methyl, pyrazoxyfen, sulfentra-
- 30 zone, thidiazimine, carfentrazone, azafenidin;
- c31: Pyrazole :
nipyraclufen;
- 35 c32: Pyridazine :
chloridazon, maleic hydrazide, norflurazon, pyridate;
- c33: Pyridincarbonsäuren :
clopyralid, dithiopyr, picloram, thaizopyr;
- 40 c34: Pyrimidylether :
pyrithiobac-acid, pyrithiobac-sodium, pyriminobac-methyl, bispyribenzoxim, bispyribac-sodium;
- 45 c35: Sulfonamide :
flumetsulam, metosulam, cloransulam-methyl, diclosulam;

c36: Triazine :
ametryn, atrazin, aziprotryn, cyanazine, cyprazine, desmetryn, di-
methamethryn, dipropetryn, eglinazin-ethyl, hexazinon, procya-
zine, prometon, prometryn, propazin, secbumeton, simazin, sime-
5 tryn, terbumeton, terbutryn, terbutylazin, trietazin, dimesyflam;

c37: Triazinone :
ethiozin, metamitron, metribuzin;

10 c38: Triazolcarboxamide :
triazofenamid;

c39: Uracile:
bromacil, lenacil, terbacil;

15

c40: Verschiedene :
benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, butamifos, cafen-
strole, chlorthal-dimethyl (DCPA), cinmethylin, dichlobenil, en-
dothall, fluorbentranyl, mefluidide, perfluidone, piperophos, di-
20 flufenzopyr, diflufenzopyr-natrium

oder die umweltverträglichen Salze der vorstehend genannten Wirk-
stoffgruppen.

25 Bevorzugte weitere Wirkstoffe c) sind z.B.

bromobutide, dimethenamide, isoxaben, propanil,
glufosinate-ammonium, glyphosate, sulfosate,
mefenacet, thiafluamide,

30 2,4-D, 2,4-DB, dichlorprop, dichlorprop-P,
dichlorprop-P(2,4-DP-P), fluoroxopyr, MCPA, mecoprop, mecoprop-P,
dicamba,

Bentazon,

clomazone, diflufenican, sulcotrione, isoxaflutole, phenmedipham,

35 thiobencarb,

quinclorac, quinmerac,

acetochlor, alachlor, butachlor, metazachlor, metolachlor, preti-
lachlor,

butroxydim, caloxydim, clethodim, cycloxydim, sethoxydim, tralko-

40 xydim, 2-{1-[2-(4-Chlor-phenoxy) propyloxyimino] butyl}-3-hy-
droxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on,
pendimethalin,

acifluorfen-sodium, bifenox, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen,
lactofen,

45 chlortoluron, cycluron, dymron, isoproturon, metabenzthiazuron,
imazaquin, imazamox, imazethabenz-methyl, imazethapyr,
bromoxynil, ioxynil,

19

- clodinafop, cyhlaofop-butyl, fenoxypop-ethyl, fenoxaprop-p-ethyl, haloxyfop-p-methyl, cinidon-ethyl, flumiclorac-pentyl, carfentrazone, flumipropyn, fluthiacet-methyl;
- 5 pyridate, clopyralid, bispyribac-sodium, pyriminobac-methyl, flumetsulam, metosulam, atrazin, cyanazine, terbutylazine,
- 10 benazolin, benfuresate, cafenstrole, cinemthylin, ammonium-bentazon, cloquintocet, diflufenzopyr, diflufenzopyr-Natrium, pyraflufen-ethyl.

Insbesondere bevorzugt sind folgende Verbindungen c):

15

- 2,4-D, Dichlorprop-P, MCPA, mecoprop-P, dicamba, bentazon, diflufenican, sulcotrione,
- 20 quinclorac, caloxydim, cycloxydim, sethoxydim, 2-{1-[2-(- (4-Chlor-phenoxy) propyloxyimino] butyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on, acifluorfen-sodium, fluoroglycofen-ethyl,
- 25 bromoxynil, fenoxypop-ethyl, cinidon-ethyl, Atrazin, terbutylazin, ammonium-bentazon, cloquintocet,
- 30 thiafluamid, isoxaflutole, diflufenzopyr, diflufenzopyr-Na, carfentrazone, imazamox;

Ganz besonders bevorzugt sind folgende Verbindungen c):

- 35 2,4-D, dichlorprop-P, Mecoprop-P, MCPA, ammonium-bentazon, Bentazon, diflufenican, quinclorac, 2-{1-[2-(- (4-Chlor-phenoxy) propyloxyimino] butyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on, caloxydim, cycloxydim, sethoxydim, fluoroglycofen-ethyl, cinidon-ethyl, atrazin und terbutylazine, dicamba, diflufenzopyr, diflufenzopyr-Na.
- 40

Der Anteil der weiteren Wirkstoffe c), wenn solche vorhanden sind, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 75, vorzugsweise von 1 bis 60 Gew.% der Formulierung.

45

Neben den vorstehend beschriebenen Komponenten a), b) und c) können die erfindungsgemäßen festen Mischungen noch an sich bekannte Formulierungshilfsmittel enthalten.

- 5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen dabei die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren von Arylsulfonaten, von Alkylethern, von Lauryl-ethern, von Fettalkoholsulfaten und von Fettalkoholglykolether-
- 10 sulfaten, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols oder der Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols mit Formalde-
- 15 hyd und Natriumsulfit, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol/Ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxylierte Triarylphenole, Salze
- 20 phosphatierter Triarylphenoethoxylate Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Ligninsulfit-Ablaugen oder Methylcellulose oder deren Mischungen in Betracht.

- Bei Mitverwendung oberflächenaktiver Stoffe liegt deren Anteil im
- 25 allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen Mischung.

- Die erfindungsgemäßen festen Mischungen können auch zusammen mit Trägermaterialien verwendet werden. Beispielfhaft seien als Trägerstoffe erwähnt:
- 30

- Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
- 35 Ammoniumnitrat, Thioharnstoff und Harnstoff, pflanzliche Produkte wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver, Attapulgite, Montmorillonite, Glimmer, Vermiculite, synthetische Kieselsäuren und synthetische Calciumsilicate oder deren Mischungen.

40

Als weitere Zusatzstoffe in an sich üblichen Mengen können ferner eingesetzt werden :

Wasserlösliche Verbindungen oder Salze wie :

- 45 Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumacetat, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat, Ammoniumformiat, Ammoniumoxalat, Ammoniumcarbonat, Ammoni-

umhydrogencarbonat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumhydrogendiphosphat, Ammoniumdihydrogenmonophosphat, Ammoniumnatriumhydrogenphosphat, Ammoniumthiocyanat, Ammoniumsulfamat oder Ammoniumcarbamat;

5

Bindemittel, wie :

Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polyvinylacetat oder deren Mischungen;

10

Schmiermittel, wie :

Mg-Stearat, Na-Stearat, Talkum oder Polyethylenglykol oder deren Mischungen;

15

Entschäumer, wie :

Silikonemulsionen, langkettige Alkohole, Phosphorsäureester, Acetylendiole, Fettsäuren oder fluororganische Verbindungen,

und

20

Komplexbildner, wie :

Salze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Salze der Trinitriolotriessigsäure oder Salze von Polyphosphorsäuren oder deren Mischungen.

25

Die erfindungsgemäßen festen Mischungen können in Form von Pulver, Granulat, Briketts, Tabletten und ähnliche Formulierungsvarianten hergestellt werden. Neben Pulvern sind dabei Granulate besonders bevorzugt. Bei den Pulvern kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pulver handeln. Bei den Granulaten

30

kann es sich um wasserlösliche oder wasserdispergierbare Granulate zum Einsatz in der Spritzapplikation oder um sog. Streugranulate zur Direktapplikation handeln. Die mittlere Teilchengröße der Granulate liegt im allgemeinen zwischen 200 µm und 2 mm.

35

Die erhaltenen Granulatformulierungen sind staubfreie, freifließende, nicht verbackende Produkte, die in kaltem Wasser gut löslich bzw. dispergierbar sind.

Aufgrund ihrer Eigenschaften können die Produkte leicht in größeren Mengen abgefüllt werden. Neben Gebinden wie Kunststoff-, Papier-, Laminatsäcken oder Beuteln können sie in Kartons oder anderen Bulk-Containern gehandhabt werden. Um eine Exposition des Anwenders weiter zu vermeiden, ist es möglich, die Produkte in wasserlöslichen Folienbeuteln, wie z.B. Polyvinylalkohol-Folien-

45

beuteln, zu verpacken, die direkt in den Spritztank gegeben werden und sich dort auflösen. Für solche wasserlöslichen Folien können eingesetzt werden u.a. Polyvinylalkohol oder Cellulose-De-

privaten wie Methylcellulose, Methyl-hydroxypropyl-cellulose oder Carboxymethylcellulose. Durch Portionierung in anwendungsgerechter Größe kommt der Anwender nicht mehr mit dem Produkt in Berührung. Vorzugsweise werden die wasserlöslichen Beutel in einer
5 wasserdampfundurchlässigen äußeren Hülle wie Polyethylen-Folie, polyethylen-laminiertes Papier oder Alufolie verpackt.

Die erfindungsgemäßen Festformulierungen lassen sich nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren herstellen.

10

Als bevorzugte Herstellverfahren für die genannten Formulierungen sind die Extrudergranulation, Sprühtrocknung, Wirbelschichtagglomeration, Mischergranulation und die Tellergranulation zu nennen.

15

Besonders geeignet ist die Wirbelschichtgranulation (WSG). Je nach gewünschter Zusammensetzung der Formulierung wird eine wässrige Lösung, Emulsion oder Suspension, die alle Rezepturbestandteile enthält, in einer WSG-Apparatur versprüht und agglom-
20 lomeriert.

20

Wahlweise können aber auch Wirkstoffsalze und/oder anorganische Ammoniumsalze in der Apparatur vorgelegt werden und mit einer Lösung oder Emulsion/Suspension der restlichen Rezepturbestand-
25 teile besprüht und dabei agglomeriert werden. Ferner ist es möglich, wässrige Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, die bestimmte Rezepturbestandteile enthalten, nacheinander auf ein Wirkstoffgranulat, ein Wirkstoffsalz und/oder ein anorganisches Ammoniumsalz aufzutragen und so verschiedene umhüllende Schichten
30 zu erhalten.

30

Im allgemeinen erfolgt im Zuge der Wirbelschichtgranulierung eine ausreichende Trocknung des Granulats. Es kann jedoch vorteilhaft sein, der Granulation einen separaten Trocknungsschritt im glei-
35 chen oder in einem separaten Trockner nachzuschalten. Im Anschluß an die Granulation/Trocknung wird das Produkt abgekühlt und gesiebt.

35

Ein weiteres besonders geeignetes Verfahren ist die Extrudergranulation. Zur Extrudergranulierung eignen sich vorzugsweise
40 Korb-, Radial- oder Dome-Extruder mit geringer Verdichtung des Granulatkorns.

40

Zur Granulation wird eine Feststoffmischung in einem geeigneten
45 Mischer mit einer Granulierflüssigkeit angeteigt, bis eine extrudierbare Masse entsteht. Diese wird in einem der genannten Extruder extrudiert. Zur Extrusion werden Lochgrößen zwischen 0,3

45

und 3 mm verwendet (vorzugsweise 0,5-1,5 mm). Als Feststoffmischungen dienen Gemische aus Wirkstoffen, Formulierungshilfsmitteln und ggf. wasserlöslichen Salzen. Diese werden im allgemeinen vorgemahlen. Teilweise ist es ausreichend, wenn nur die wasserunlöslichen Stoffe in geeigneten Mühlen vorgemahlen werden.

Als Granulierflüssigkeit eignet sich Wasser, die erfindungsgemäßen APG oder wässrige Lösungen davon. Weiterhin geeignet sind wässrige Lösungen von anorg. Salzen, nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, Lösungen von Bindemitteln wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Stärke, Vinylpyrrolidin/Vinylacetat-Copolymere, Zucker, Dextrin oder Polyethylenglykol. Nach Extrudergranulation wird das erhaltene Granulat getrocknet und ggf. gesiebt um von Grob- und Feinanteil abzutrennen.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Vormischung bestehend aus:

20	73,1 g	SU 1 (Verbindung Nr. 47 aus Tabelle 1) (techn. 95,7%)
	8 g	Tamol ^R NH
	17,9 g	Ufoxane ^R 3A

25 wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

	7,1 g	Vormischung 1
30	5 g	Extrusil ^R (Degussa)
	77,9 g	Ammoniumsulfat

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 29g Lutensol^R ON 80 als 50%ige wss. Lösung vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden Trockenschrank getrocknet.

Vergleichsbeispiel 2

40 Eine Vormischung bestehend aus:

	73,1 g	SU 1 (techn. 95,7%)
	8 g	Tamol ^R NH
	17,9 g	Ufoxane ^R 3A

45 wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

- | | | |
|---|--------|---------------------------------|
| | 7,1 g | Vormischung |
| | 15 g | Extrusil ^R (Degussa) |
| 5 | 77,9 g | Ammoniumsulfat |

in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 23g Armoblem^R 557 als 50%ige wss. Lösung vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden Trockenschrank getrocknet.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Vormischung bestehend aus:

- | | | |
|----|--------|-------------------------------|
| 15 | 285 g | destilliertem Wasser |
| | 30,3 g | SU 1 technisch |
| | 20 g | Ufoxane ^R 3A |
| | 10 g | Tamol ^R NH |
| 20 | 2,5 g | Antischaumemulsion SRE |
| | 30 g | Sipernat ^R 50 |
| | 560 g | Pluronic ^R PE 6400 |

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde später als Sprühmischung verwendet.

In einem Laborwirbelschichtgranulator (Combi Coata^R, Fa. Niro Aromatic) wurden 137 g pulverförmiges Ammoniumsulfat vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage wurde mit Luft von 120 °C Eingangstemperatur gewirbelt. Der Spühdruk der Zweistoffdüse wurde auf 2 bar eingestellt. Die Sprühmischung wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das Wasser verdampft. Das erhaltene Granulat wurde zur Abtrennung des Feinanteils über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

35

Vergleichsbeispiel 4

Eine Mischung bestehend aus:

- | | | |
|----|--------|---------------------------------|
| 40 | 6,9 g | Metsulfuron-Methyl (techn. 99%) |
| | 3 g | Tamol ^R NH |
| | 6 g | Ufoxane ^R 3A |
| | 15 g | Extrusil ^R |
| | 43,1 g | Ammonsulfat |

45

25

wurde intensiv vermischt und mittels einer Laborrotor-schnellmühle vermahlen. Die erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 25 Teilen Lutensol^R ON 30 vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders 5 (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet.

Beispiel 1

10 Eine Vormischung bestehend aus:

73,1 g	SU 1 (techn. 95,7%)
8 g	Tamol ^R NH
17,9 g	Ufoxane ^R 3A

15

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

20	7,1 g	Vormischung
	15 g	Extrasil ^R (Degussa)
	52,9 g	Ammoniumsulfat
	18,5 g	Lutensol ^R GD 70

25 in einem Moulinette Haushaltsmischer vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

30 Beispiel 2

Eine Vormischung bestehend aus:

	285 g	destilliertem Wasser
35	15,8 g	SU 1 technisch
	31g	Ufoxane ^R 3A
	15,3 g	Tamol ^R NH
	2,5 g	Antischaumemulsion SRE
	7,5 g	Sipernat ^R 22
40	75g	AGR 6202

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde später als Sprühmischung verwendet.

45 In einem Laborwirbelschichtgranulator (Combi Coata^R, Fa. Niro Aeromatic) wurden 120 g pulverförmiges Ammoniumsulfat vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage wurde

26

mit Luft von 120 °C Eingangstemperatur gewirbelt. Der Spühdruk der Zweistoffdüse wurde auf 2 bar eingestellt. Die Sprühmischung wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das Wasser verdampft. Das erhaltene Granulat wurde zur Abtrennung des Feinanteils über 5 ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

Beispiel 3

Eine Vormischung bestehend aus:

10

73,1 g	SU 1 (techn. 95,7%)
8 g	Tamol ^R NH
17,9 g	Ufoxane ^R 3A

15 wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

7,1 g	Vormischung
20 15 g	Extrusil ^R (Degussa)
52,9 g	Ammoniumsulfat
16 g	AG ^R 6202

in einem Moulinette Haushaltsmischer vermischt. Die erhaltene 25 Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4

30

Eine Mischung bestehend aus:

5,1 g	SU 1 (techn. 98,54%)
3 g	Tamol ^R NH
35 6 g	Ufoxane ^R 3A
15 g	Extrusil ^R (Degussa)
44,9 g	Ammoniumsulfat

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen. Das er-
40 haltene Pulver wurde in einem Moulinette Haushaltsmischer mit
21 g Atplus^R 450 und 1 g Antischaummittel SRE vermischt. Die er-
haltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick
Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im
Trockenschrank getrocknet.

45

Beispiel 5

Eine Mischung bestehend aus:

5	5,1 g	SU 1 (techn. 98,54%)
	3 g	Tamol ^R NH
	6 g	Ufoxane ^R 3A
	15 g	Extrusil ^R (Degussa)
	44,9g	Ammoniumsulfat

10

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen. Das erhaltene Pulver wurde in einem Moulinette Haushaltsmischer mit 25g Agrimul^R PG 2067 und 1 g Antischaummittel SRE vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (KAR-75, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 6

20 Eine Vormischung bestehend aus:

	5,1 g	SU 1 (techn. 98,5%)
	3,1 g	Cinidon-Ethyl (techn. 98%)
	1 g	Tamol ^R NH
25	2 g	Ufoxane ^R 3A
	15 g	Extrusil ^R (Degussa)
	47,8 g	Ammoniumsulfat

wurde gemischt und in einer Strahlmühle vermahlen.

30

Im weiteren wurden:

	74 g	Vormischung
	25 g	Lutensol ^R GD 70 (Alkylpolyglucosid, BASF AG, techn. 70%)
35	1 g	Antischaummittel SRE

in einem Planetenmischer (Kenwood-Chef) vermischt und mit insgesamt 4g Wasser (bezogen auf 100g Produkt) versetzt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet. Man erhielt ein gut dispergierendes Granulat.

45

Beispiel 7

Eine Vormischung bestehend aus:

5	5,1 g	SU 1 (techn. 98,5%)
	3,1 g	Cinidon-Ethyl (techn. 98%)
	1 g	Tamol ^R NH
	2 g	Ufoxane ^R 3A
	15 g	Extrasil ^R (Degussa)
10	47,8 g	Ammoniumsulfat

wurde gemischt und in einer Strahlmühle vermahlen.

Im weiteren wurden:

15	74 g	Vormischung
	22,5 g	AG ^R 6202 (Alkylpolyglucosid, Akzo, techn. 65%)
	1 g	Antischaummittel SRE

20 in einem Planetenmischer (Kenwood-Chef) vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet. Man erhielt ein gut dispergierendes Granulat.

25

Beispiel 8

Eine Mischung bestehend aus:

30	126 g	Cinidon-ethyl
	209 g	SU 1
	4361 g	Destilliertem Wasser
	359 g	Ufoxane ^R 3A
	2153 g	Tamol ^R NH
35	34 g	Antischaumemulsion SRE
	1538 g	AG ^R 6202

wurde gemischt und mit einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde als Sprühmischung verwendet. Die Sprühmischung

40 wurde in einen Laborwirbelschichtgranulator (MP1^R, Fa. Niro Aromatic) eingedüst und zu einem wasserdispergierbaren Granulat getrocknet. Dabei betrug die Temperatur der Trocknungsluft 120°C und die Zweistoffdüse, die über der Wirbelschicht angebracht war, wurde mit 2 bar Sprühdruk betrieben. Das erhaltene Granulat

45 wurde zur Abtrennung des Feinanteils über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

Beispiel 9

Eine Vormischung bestehend aus:

5	73,1 g	SU 1 (techn. 95,7%)
	8 g	Tamol ^R NH
	17,9 g	Ufoxane ^R 3A

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

10

Im weiteren wurden:

	3,8 g	Vormischung
	60,6 g	Bentazon-Na (techn. 87,5%)
15	22,6 g	Ammoniumsulfat
	2 g	Lutensol ^R GD 70 (Alkylpolyglucosid, BASF AG, techn. 70 %)
	1 %	Antischaummittel SRE

20 in einem Planetenmischer (Kenwood-Chef) vermischt und mit insgesamt 9g Wasser (bezogen auf 100g Produkt) versetzt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet.

25

Beispiel 10

Eine Vormischung bestehend aus:

30	71 g	SU 1 (techn. 98,5%)
	8 g	Tamol ^R NH
	21 g	Ufoxane ^R 3A

wurde gemischt und in einer Rotorschnellmühle vermahlen.

35

Im weiteren wurden:

	3,8 g	Vormischung
	55,7 g	Ammonium-Bentazon (techn. 95,2 %)
40	26,5 g	Ammoniumsulfat
	12 g	Lutensol ^R GD 70 (Alkylpolyglucosid, BASF AG, techn. 70 %)
	1 g	Antischaummittel SRE

45 in einem Planetenmischer (Kenwood-Chef) vermischt und mit insgesamt 9g Wasser (bezogen auf 100g Produkt) versetzt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe)

extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet.

Beispiel 11

5

Eine Vormischung bestehend aus:

- 1173 g destilliertem Wasser
- 92 g SU 1 technisch
- 10 125 g Ufoxane^R 3A
- 110 g Ammoniumsulfat
- 375 g AG^R 6202
- 250 g Extrusil^R

- 15 wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde dann als Sprühmischung verwendet. In einem Laborwirbelschichtgranulator (MP1 (RTM), Fa. Niro Aeromatic) 1523 g Natriumbentazon mit einer Korngröße kleiner als 1,0 mm vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage
- 20 wurde mit Luft von 120 °C Eingangstemperatur gewirbelt. Der Sprühdruck der Zweistoffdüse wurde auf 2 bar eingestellt. Die Sprühmischung wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das Wasser verdampft. Das erhaltene Granulat wurde zur Abtrennung des Feinanteils über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

25

Beispiel 12

Eine Vormischung bestehend aus:

- 30 2548 g destilliertem Wasser
- 75 g SU 1
- 228 g Ufoxane^R 3A
- 730 g Tamol^R NH
- 451 g AG^R 6202
- 35 301 g Extrusil^R

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde später als Sprühmischung verwendet.

- 40 In einem Laborwirbelschichtgranulator (MP1^R, Fa. Niro Aeromatic) wurden 1065 g feinpulveriges Magnesium - Mecoprop-P vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage wurde mit Luft von 120 °C Eingangstemperatur gewirbelt. Der Sprühdruck der Zweistoffdüse wurde auf 2,5 bar eingestellt. Die
- 45 Sprühmischung wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das

Wasser verdampft. Das erhaltene Granulat wurde zur Abtrennung des Feinanteils über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

Beispiel 13

5

Eine Vormischung bestehend aus:

- | | |
|----|----------------------------------|
| | 2655 g destilliertem Wasser |
| | 800 g AG ^R 6202 |
| 10 | 420 g Ufoxane ^R 3A |
| | 210 g Tamol ^R NH |
| | 340 g Sipernat ^R 50 S |

20 wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene
15 Suspension wurde als Sprühflüssigkeit A verwendet.

In einem Laborwirbelschichtgranulator (MP1^R, Fa. Niro Aeromatic) wurden 1020 g pulverförmiges Ammoniumsulfat vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage wurde mit
20 Luft von 120°C Eingangstemperatur gewirbelt. Der Sprühdruck der Zweistoffdüse wurde auf 2 bar eingestellt. Die Sprühmischung wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das Wasser verdampft. Es entstand das Vorgranulat A.

25 Eine weitere Vormischung B bestehend aus:

- | | | |
|----|--------|-------------------------|
| | 1725 g | Destilliertem Wasser |
| | 103 g | SU 1 technisch |
| | 618 g | MCPA |
| 30 | 127 g | Natronlauge |
| | 192 g | Ufoxane ^R 3A |
| | 96 g | Tamol ^R NH |
| | 12,6 g | Antischaumemulsion SRE |

35 wurde gemischt und als Sprühflüssigkeit B verwendet.

In einem Laborwirbelschichtgranulator (MP1^R, Fa. Niro Aeromatic) wurden 1875 g Vorgranulat A vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage wurde mit Luft von 120°C
40 Eingangstemperatur gewirbelt. Der Sprühdruck der Zweistoffdüse wurde auf 2 bar eingestellt. Die Sprühmischung B wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das Wasser verdampft. Es entstand das fertige Granulat. Das Granulat wurde zur Abtrennung des Feinanteils über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

45

WO 98/33383

32

Beispiel 14

Eine Vormischung bestehend aus:

5	6 g	SU1
	10 g	Clefoxydim-Lithium
	10 g	Extrusil ^R
	10 g	Harnstoff
	3 g	Morwet ^R EFW
10	1 g	Aerosol ^R OT B
	40 g	Tamol ^R NH

wurde intensiv vermischt und mittels einer Luftstrahlmühle vermahlen. Die so erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 20 Teilen AGR 6202 vermischt. Zur Erzeugung einer extrudierfähigen Masse wurden weiterhin 1,8 % Wasser zugegeben. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet.

20

Beispiel 15

Eine Mischung bestehend aus :

25	6,9 g	Metsulfuron-Methyl (techn. 99%)
	3 g	Tamol NH
	6 g	Ufoxane 3A
	15 g	Extrusil
	43,1 g	Ammonsulfat

30

wurde intensiv vermischt und mittels einer Laborrotorschnellmühle vermahlen. Die erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 25 Teilen AGR 6202 vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet.

35

Beispiel 16

40 Eine Mischung bestehend aus :

45	6,9 g	Metsulfuron-Methyl (techn. 99%)
	3 g	Tamol ^R NH
	6 g	Ufoxane ^R 3A
	15 g	Extrusil ^R
	43,1 g	Ammonsulfat

wurde intensiv vermischt und mittels einer Laborrotorschnellmühle vermahlen. Die erhaltene Pulvermischung wurde in einem Planetenmischer (Kenwood Chef) mit 25 Teilen Lutensol^R GD 70 vermischt. Die erhaltene Masse wurde mittels eines Extruders (DGL-1, Fitzpatrick Europe) extrudiert. Die erhaltenen feuchten Granulate wurden in einem Wirbelbettrockner getrocknet.

Beispiel 17

10 Eine Vormischung bestehend aus:

	423 g	Destilliertem Wasser
	17,7 g	Natronlauge
	93,2 g	Dicamba technisch
15	15,2 g	SU 1 technisch
	39,8 g	Ufoxane ^R 3A
	79,5 g	Tamol ^R NH
	92,3 g	AGR 6202 (als 65%ige wäßrige Lösung)

20 wurde in der angegebenen Reihenfolge gemischt und später als Sprühmischung verwendet.

In einem Laborwirbelschichtgranulator (Combi Coata^R, Fa. Niro Aeromatic) wurde die Granulation durchgeführt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Mit Luft von 120°C Eingangstemperatur wurde gewirbelt. Der Spühdruk der Zweistoffdüse wurde auf 2 bar eingestellt. Die Sprühmischung wurde in die Wirbelschicht eingesprüht und das Wasser verdampft. Es entstand das fertige Granulat. Das Granulat wurde zur Abtrennung des

30 Feinanteils über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

Beispiel 18

Eine Vormischung bestehend aus:

35	1350 g	destilliertem Wasser
	178 g	SU 1 technisch
	173 g	Ufoxane ^R 3A
	346 g	Tamol ^R NH
40	1077 g	AGR 6202 (als 65 %ige wässrige Lösung)
	15 g	Antischaumemulsion SRE

wurde gemischt und in einer Perlmühle vermahlen. Die entstandene Suspension wurde als Sprühflüssigkeit A verwendet.

34

Eine weitere Vormischung bestehend aus:

	1325 g	destilliertem Wasser
	145 g	Natronlauge
5	781 g	Dicamba technisch

wurde bis zum Auflösen bemischt und als Sprühflüssigkeit B verwendet.

- 10 In einem Laborwirbelschichtgranulator (MP1, Fa. Niro-Aeromatic) wurden 900 g pulverförmiges Ammoniumsulfat vorgelegt. Über dem Wirbelboden befand sich eine Zweistoffdüse. Die Vorlage wurde mit Luft von 120°C Eingangstemperatur gewirbelt. Der Sprühdruck war auf 2 bar eingestellt. Die Sprühflüssigkeit A wurde dann in die
- 15 Wirbelschicht eingedüst und das Wasser verdampft. In einem weiteren Schritt wurde danach die Sprühflüssigkeit B in die Wirbelschicht eingedüst und das Wasser verdampft. Das entstandene Granulat wurde zur Abtrennung von Feinanteilen über ein Sieb mit 0,2 mm Maschenweite abgesiebt.

20

Die nachstehende Tabelle erläutert die in den Beispielen eingesetzten Komponenten :

Tabelle 2 :

25

Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
Tamol ^R NH	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat	BASF AG
30 Ufoxane ^R 3A	Na-Ligninsulfonat	Borregaard
Morwet ^R D425	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat	BASF AG
35 Wettol ^R NT 1	Alkyl-Naphthalinsulfonat	BASF AG
Extrusil ^R	hochdisperses Calciumsilicat	Degussa
Sipernat ^R 22	hochdisperse Kieselsäure	Degussa
40 Antischaummittel SRE	Silikonölemulsion	Wacker-Chemie
Lutensol ^R ON 30	Fettalkoholethoxylat (3EO)	BASF AG
Lutensol ^R ON 80	Fettalkoholethoxylat (8EO)	BASF AG
45 Lutensol ^R GD 70	Alkylpolyglycosid	BASF AG
AG ^R 6202	2-Ethyl-hexyl-glucosid	Akzo

	Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
	Atplus ^R 450	Alkylpolysaccharid/ Adjuvant-Blend	ICI
5	Agrimul ^R PG 2067	C ₈ -C ₁₀ -Alkylpolygly- kosid	Henkel KGaA
	Armoblem ^R 557	ethoxyliertes Fetta- min	Akzo
	Pluronic ^R PE 6400	EO/PO-Blockcopolymer	BASF AG
10	Morwet ^R EFW	Anionischer Netzmit- tel-Blend	Witco
	Sipernat ^R 50 S	hochdisperse Kie- selsäure	Degussa
	SU-1	Verb. 47 aus Tabelle 1	
15	Clefoxydim	2-{1-[2-(4-Chlorphe- noxy)-propyloxya- mino]-butyl}-5-te- trahydrothiopy- ran-3-yl-cyclo- hexan-1,3-dion	
20	Cinidon-ethyl	Ethyl-(Z)-2-chlor-3- [2-chlor-5-(4,5,6,7- tetrahydro-1,3-diox- oisindol- dion-2-yl)-phe- nyl]acrylat	
25	Aerosol OT B	Natriumdioctylsulfo- succinat/Natrium- benzoat-Mischung	Cyanamid

Prüfmethoden

30

Der Wirkstoffgehalt an SU der Formulierungen gemäß den vorstehen-
den Beispielen wurde jeweils mittels quantitativer HPLC bestimmt,
und wird in Tabelle 3 in Prozent angegeben.

35 Versuche zur Lagerstabilität:

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden Proben der jeweiligen
Formulierung gemäß den Beispielen 1-18 und den Vergleichsbeispie-
len 1 bis 4 für eine bestimmte Zeit (14 d oder 30 d) in fest
40 verschlossenem Glasgefäßen bei der jeweils angegebenen Temperatur
(54°C bzw. 50°C) gelagert. Anschließend werden die Proben unter-
sucht und mit dem Vergleichswert zu Beginn der Lagerung (Null-
wert) verglichen. Der Wirkstoffgehalt wird als relativer Anteil
des SU, bezogen auf den Nullwert (in Prozent) angegeben. Die
45 Lagerversuche wurden in Anlehnung an die Methode CIPAC MT 46

durchgeführt. Dabei wird die Langzeitstabilität eines Produkts durch Kurzlagerung bei erhöhter Temperatur abgeschätzt.

Tabelle 3 gibt die Ergebnisse aus der Bestimmung der Lagerstabilität der hergestellten festen Mischungen aus den Beispielen 1-17 und den Vergleichsbeispielen 1-4 wieder.

Tabelle 3 :

	Bsp.- Nr.	Adjuvans	Wirkstoff- gehalt in Gew. %	rel. Wirk- stoffgehalt SU nach 14 d, 54°C	rel. Wirk- stoffgehalt SU nach 30 d, 50 °C
10	V1	Lutensol ^{RON} 80	3,2	16	-
	V2	Armoblem ^R 557	3,9	13	-
15	V3	Pluronic ^{RPE} 6400	10,4	39	-
	V4	Lutensol ^{RON} 30	7,3	48	-
	1	Lutensol ^R GD 70	5,6	87	-
20	2	AG ^R 6202	6,3	86	-
	3	AG ^R 6202	5,9	95	-
	4	Atplus ^R 450	5,9	87	-
	5	Agrimul ^R PG 2067	5	78	-
25	6	Lutensol ^{RGD} 70	5,15	92,2	-
	7	AG ^R 6202	5,49		90
	8	AG ^R 6202	5,1	99	-
30	9	Lutensol ^{RGD} 70	2,77		98
	10	Lutensol ^{RGD} 70	2,77		100
	11	AG ^R 6202	2,9	62	-
	12	AG ^R 6202	2,78	97,5	-
	13	AG ^R 6202	2,36	70	-
35	14	AG ^R 6202			-
	15	AG ^R 6202	7,3	62	-
	16	Lutensol ^{RGD} 70	7,3	70	-
	17	AG ^R 6202	5,1	-	-
40	18	AG ^R 6202	4,66	90	-

Die Ergebnisse zeigen die überlegenen Eigenschaften der erfindungsgemäßen festen Mischungen.

Patentansprüche

1. Feste Mischungen, enthaltend

5

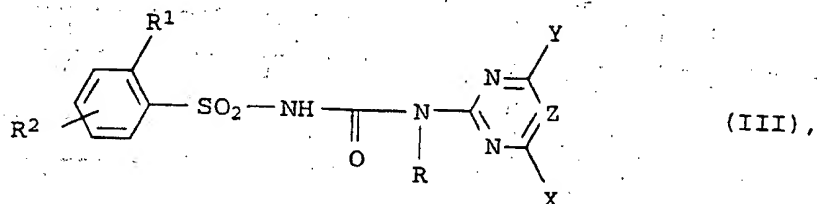
a) einen Wirkstoff aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, und

b) ein Alkylpolyglycosid.

10

2. Feste Mischung nach Anspruch 1, enthaltend einen Sulfonylharnstoff der Formel I

15



20 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ C₁-C₄-Alkyl, das eine bis fünf der folgenden Gruppen tragen kann: Methoxy, Ethoxy, SO₂CH₃, Cyano, Chlor, Fluor, SCH₃, S(O)CH₃;

25

Halogen;

eine Gruppe ER¹⁹, in der E O, S oder NR²⁰ bedeutet;

30

COOR¹²;

NO₂;

35

S(O)_nR¹⁷, SO₂NR¹⁵R¹⁶, CONR¹³R¹⁴;

R² Wasserstoff, Methyl, Halogen, Methoxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy oder Methylthio,

40

Y F, CF₃, CF₂Cl, CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;

X C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Alkylamino, Di-C₁-C₂-Alkylamino, Halogen, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy,

45

- R Wasserstoff oder Methyl;
- 5 R¹⁹ C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, welche 1 bis 5 Halogenatome tragen können. Ferner bedeutet R¹⁹ im Falle, daß E für O oder NR²⁰ steht, noch Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluor-methylsulfonyl, Allylsulfonyl, Propargylsulfonyl oder Dimethylsulfamoyl;
- 10 R²⁰ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl
- R¹² eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche bis zu drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;
- 15 R¹⁷ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, welche einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyl oder Propargyl;
- 20 R¹⁵ Wasserstoff, eine C₁-C₂-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;
- R¹⁶ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe.
- 25 n 1 - 2
- Z N, CH.
- 30 3. Feste Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend einen weiteren herbiziden Wirkstoff c).
4. Feste Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 75 Gew.% der Komponente a).
- 35 5. Feste Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend 1 bis 50 Gew.% der Komponente b).
6. Feste Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend ein Alkylpolyglycosid mit einem Polymerisationsgrad von 1-3.
- 40 7. Feste Mischungen gemäß Anspruch 6, enthaltend ein Alkylpolyglycosid mit einem Polymerisationsgrad von 1-2.

8. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen und/oder die von den Pflanzen freizuhaltende Fläche mit einer herbizid wirksamen Menge einer festen Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.

5

9. Verfahren zur Herstellung von Herbizidformulierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Sulfonylharnstoff mit einem Alkylpolyglykosid mischt.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N47/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
----------	--	-----------------------

A	WO 95 28410 A (HENKEL CORP) 26 October 1995	
A	EP 0 498 145 A (MONSANTO EUROPE SA) 12 August 1992	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1998

Date of mailing of the international search report

16/06/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DECORTE, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00201

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9528410	A	26-10-1995	AU 2380595 A	10-11-1995
			US 5550115 A	27-08-1996
EP 0498145	A	12-08-1992	AT 130163 T	15-12-1995
			AU 1035092 A	13-08-1992
			CA 2060104 A	09-08-1992
			DE 69114683 D	21-12-1995
			DE 69114683 T	15-05-1996
			DK 498145 T	02-01-1996
			ES 2079633 T	16-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00201

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N47/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole):
IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile

Beitr. Anspruch Nr.

A WO 95 28410 A (HENKEL CORP) 26. Oktober 1995
A EP 0 498 145 A (MONSANTO EUROPE SA) 12. August 1992

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

DECORTE, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9528410 A	26-10-1995	AU 2380595 A	10-11-1995
		US 5550115 A	27-08-1996
EP 0498145 A	12-08-1992	AT 130163 T	15-12-1995
		AU 1035092 A	13-08-1992
		CA 2060104 A	09-08-1992
		DE 69114683 D	21-12-1995
		DE 69114683 T	15-05-1996
		DK 498145 T	02-01-1996
		ES 2079633 T	16-01-1996

THE UNITED STATES OF AMERICA
DOPARTMENT OF COMMERCE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS

WASHINGTON, D. C. 20540
OFFICE OF THE DIRECTOR
ECONOMIC ANALYSIS

REPORT OF THE
COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS

FOR THE YEAR 1964

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORT OF THE
COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS

FOR THE YEAR 1964

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THE COMMISSIONER OF THE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
HAS THE HONOR TO ACKNOWLEDGE
THE RECEIPT OF THE FOLLOWING

REPORTS FROM THE
COMMISSIONERS OF THE
BUREAUS OF ECONOMIC ANALYSIS

IN THE MONTH OF JANUARY 1965

THIS PAGE BLANK (USPTO)